

УДК 538.955+538.956+538.958

СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК МУЛЬТИФЕРРОИКА Co:BaTiO₃ МЕТОДОМ ИОННО-СТИМУЛИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ

*П.А. Горбатова, В.В. Парфенов, Н.М. Лядов, Н.И. Халитов,
Р.И. Хайбуллин, И.А. Файзрахманов*

Аннотация

Произведен синтез тонких пленок композитного мультиферроика Co:BaTiO₃ и проведены исследования их свойств. Пленки получены методом ионно-стимулированного осаждения из комбинированной мишени, составленной из керамики BaTiO₃ и пластинок металлического кобальта. Отжиг нанокompозитной пленки Co:BaTiO₃ проводился в атмосфере воздуха при температурах 250–750 °С. Изучены элементный состав, морфология, кристаллическая структура, оптические, диэлектрические и магнитные свойства пленок. Сразу после приготовления или после отжига до температур 500 °С композиты представляют собой диэлектрическую матрицу с наноскопическими включениями частиц кобальта, что проявляется в оптических спектрах и магнитных свойствах образцов. При увеличении температуры отжига выше 500 °С происходит сначала укрупнение частиц, а затем окисление металлического кобальта до оксида. Определены оптимальные режимы ионно-стимулированного осаждения и термического отжига тонких пленок мультиферроика Co:BaTiO₃.

Ключевые слова: мультиферроики, ионно-стимулированное осаждение, магнитные композиты, магнитоэлектрический эффект.

Введение

Мультиферроики – это гомогенные [1] или композитные [2] материалы, которые обладают одновременно сегнетоэлектрическими и ферромагнитными свойствами. Совокупностью диэлектрических, пьезоэлектрических, магнитострикционных и магнитных свойств, которыми обладают мультиферроики, можно успешно управлять, используя внешние воздействия. Магнитоэлектрический (МЭ) эффект в композиционных мультиферроиках является результатом перекрестного взаимодействия между двумя различными упорядоченными фазами в композите. Ни в пьезоэлектрической, ни в магнитной фазах МЭ-эффект не наблюдается, но композиты этих двух фаз дают заметный МЭ-эффект [1, 2].

В композитных мультиферроиках МЭ-эффекты на несколько порядков превосходят соответствующие эффекты в гомогенных материалах, что делает их одним из наиболее перспективных материалов твердотельной электроники. К числу предложенных технических применений магнитоэлектрических композитов относятся СВЧ-устройства, датчики, преобразователи и энергонезависимые устройства для чтения/записи информации.

Целью настоящей работы являлся синтез тонких пленок композитного мультиферроика Co:BaTiO₃ и исследование их магнитных, оптических и сегнетоэлектрических свойств.

1. Методика эксперимента

Керамические мишени диаметром 50 мм для ионно-стимулированного осаждения тонких пленок изготавливались по керамической технологии из смеси BaCO_3 и TiO_2 .

Экспериментальные образцы тонких пленок сегнетоэлектрика титаната бария на сапфировых подложках (Al_2O_3) были получены на установке ионно-стимулированного осаждения (рабочий газ – Xe , «х.ч.»). Установка снабжена ионным источником типа Кауфмана, который позволяет получать пучки ионов инертных газов и азота диаметром 100 мм, с энергией в интервале 0.1–1.7 кэВ, плотностью ионного тока до 500 мкА/см².

Синтез тонких пленок композитного мультиферроика Co:BaTiO_3 также осуществлялся методом ионно-стимулированного осаждения из комбинированной мишени путем одновременного распыления BaTiO_3 и пластинок из Co , которые равномерно распределялись на поверхности мишени из титаната бария. Содержание кобальта в синтезируемой пленке композита определяется относительной площадью поверхности пластинок из кобальта составной мишени, которая в настоящей работе составляла 20%.

Элементный состав и морфология поверхности синтезированных образцов были исследованы на сканирующем электронном микроскопе EVO 50XVP (Carl Zeiss, Германия) с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350 (Oxford Instruments Analytical, Англия). Микроскопический анализ проводился в низковакуумном режиме (15 Па), позволяющем исследовать образцы с низкой проводимостью. Энергия зондирующих электронов составляла 20 кэВ.

Термический отжиг как тонкой пленки титаната бария, так и нанокompозитной пленки Co:BaTiO_3 , проводился в атмосфере воздуха при температурах в интервале 250–750 °C в течение 30 мин.

Кристаллическая структура тонких пленок исследовалась методом рентгеноструктурного анализа (РСА), который был выполнен на дифрактометре ДРОН-7.

Оптические свойства синтезированных пленок исследованы на спектрофотометре СФ-2000 при комнатной температуре в диапазоне длин волн 200–1000 нм. Спектральное разрешение для ультрафиолетового и видимого диапазона составляло 1 нм, абсолютная погрешность измерения пропускания – 1%.

Фазовый переход из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу регистрировался путем измерения емкости конденсатора с прослойкой из сапфировой подложки с нанесенной на нее пленкой. Температурная зависимость емкости получена в диапазоне температур 295–420 К с помощью измерителя иммитанса Е7-20 на частоте 10 кГц. Относительная погрешность измерений емкости δC не превышала 3%.

Толщина пленок, которая составила 370 нм, была измерена методом ступенек на интерференционном микроскопе МИИ-11.

Измерения магнитных характеристик композита Co:BaTiO_3 проводились при комнатной температуре на экспериментальном индукционном магнитометре [3]. Для магнитных исследований использовались образцы площадью $\sim 60 \text{ мм}^2$. Зависимость величины наведенного магнитного момента от внешнего магнитного поля регистрировалась с разверткой магнитного поля от 0 до 500 мТл. При обработке результатов магнитных измерений диамагнитный вклад от подложки был вычтен.

2. Результаты эксперимента

Исследования керамической мишени и синтезированных пленок титаната бария методом РСА показали, что и керамика, и пленки обладают структурой перовскита, в которую кристаллизуется BaTiO_3 . Элементный анализ керамической

Табл. 1

Элементный состав пленки на подложке из Al_2O_3

Элемент	Атомный %
O K	60.70
Al K	37.57
Ti K	0.86
Ba L	0.87
Итого	100

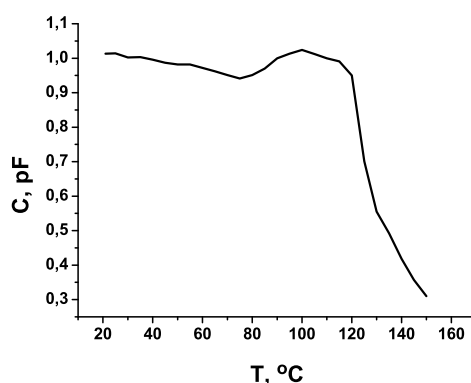


Рис. 1. Температурная зависимость емкости тонкой пленки BaTiO_3 на подложке Al_2O_3 . Вклад от подложки вычтен

мишени и пленок титаната бария, выполненный методом рентгенофлуоресцентного анализа, показал, что и мишень, и пленки являются стехиометричными по составу (табл. 1) – концентрации бария и титана равны в пределах точности эксперимента. К-линии алюминия и кислорода отвечают материалу подложки.

Таким образом, разработанная методика синтеза позволяет формировать тонкие пленки сложного элементного состава, полностью совпадающего с элементным составом распыляемой мишени.

На рис. 1 представлена температурная зависимость емкости конденсатора с прослойкой тонкой пленки BaTiO_3 на сапфировой подложке. При 120 °C наблюдается фазовый переход из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу [4].

На рис. 2 приведены спектры оптического пропускания тонкой пленки BaTiO_3 непосредственно после нанесения на подложку и после 30-минутного отжига при 500 °C на воздухе, а также спектр пропускания монокристалла BaTiO_3 . Край поглощения исходной пленки приходится на 300 нм, а после отжига сдвигается до 350 нм.

Сдвиг края поглощения тонких пленок по сравнению со спектром поглощения монокристаллов в синюю область спектра характерен и для тонких пленок других полупроводников [5]. Это обычно связывается с наличием механических напряжений, возникающих в тонких пленках и приводящих к изменению энергетических зазоров между зоной проводимости и валентной зоной полупроводника. Например, в [6] по мере увеличения толщины пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ на подложке MgO , то есть по мере уменьшения в них внутренних напряжений, край поглощения смещается в красную область спектра с 200 до 320 нм. Этот же эффект, по-видимому, ответственен за красный сдвиг края поглощения наших образцов после отжига, снимающего напряжения в пленке.

Для тонких пленок композитного материала $\text{Co}:\text{BaTiO}_3$ также были проведены исследования влияния температуры отжига на спектры оптического пропускания.

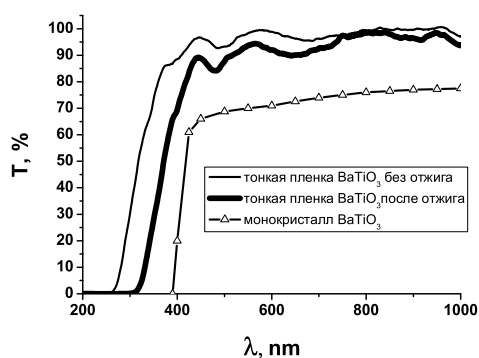


Рис. 2. Спектры пропускания монокристалла и синтезированных тонких пленок титаната бария до и после отжига

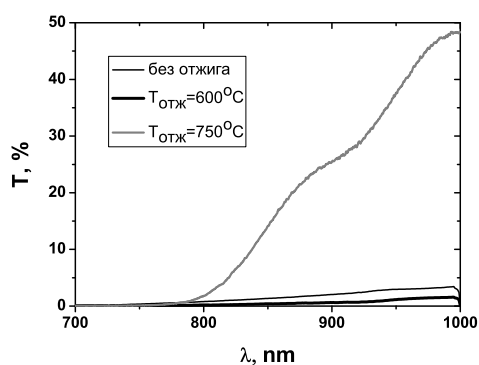


Рис. 3. Зависимость пропускания тонкой пленки Co:BaTiO_3 от длины волны после отжига при разных температурах

С ростом температуры отжига оптическое пропускание пленки сначала уменьшается, достигая минимума при $T_{\text{отж}} = 500^\circ\text{C}$, а затем начинает увеличиваться, и после отжига при 750°C пропускание пленки резко возрастает и достигает 48% при $\lambda = 1000$ нм (рис. 3). По нашему мнению, при относительно низких температурах отжига (500°C и 600°C) происходит слияние наноразмерных частиц кобальта в более крупные, что приводит к появлению квазиметаллического слоя и уменьшению пропускания. При $T_{\text{отж}} = 750^\circ\text{C}$ металлический кобальт окисляется и трансформируется в магнитный полупроводник – оксид кобальта, и нанокomпозитная пленка становится прозрачной в длинноволновой ($\lambda > 800$ нм) области спектра.

На рис. 4 представлены зависимости магнитного момента нанокomпозитной пленки Co:BaTiO_3 от величины приложенного магнитного поля, регистрируемые как до, так и после отжига при 600°C и 750°C . Для исходной пленки и отожженной при температурах $T_{\text{отж}} = 250^\circ\text{C}$ и 500°C (на рисунке не показаны) полевые зависимости магнитного момента дают нулевые значения остаточной намагниченности и коэрцитивной силы, типичные для однодоменных суперпарамагнитных наночастиц магнитных металлов, перемагничивание которых происходит за счет вращения вектора намагниченности [7]. С увеличением температуры отжига величина остаточной намагниченности и коэрцитивной силы композитной пленки Co:BaTiO_3 увеличиваются, и при температуре отжига 600°C возникает петля магнитного гистерезиса, что связано с укрупнением магнитных включений

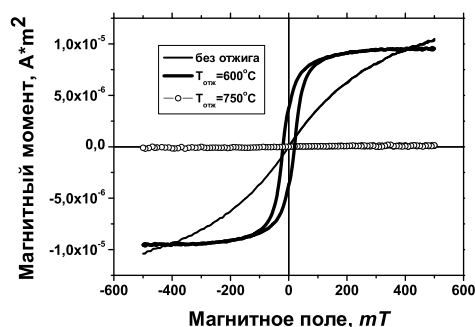


Рис. 4. Зависимости магнитного момента нанокompозитной пленки Co:BaTiO₃ от магнитного поля для различных температур отжига пленки

кобальта. С последующим увеличением температуры отжига величина магнитного момента начинает падать и при температуре отжига 750 °C почти равна нулю, что обусловлено превращением ферромагнитных наночастиц металлического кобальта в антиферромагнитную фазу оксида кобальта.

Таким образом, исследование тонких пленок сегнетоэлектрика BaTiO₃, осажденных на подложке Al₂O₃, показали, что полученные пленки совершенны по структуре и стехиометричны по элементному составу, а тонкие пленки нанокompозита Co:BaTiO₃ проявляют как сегнетоэлектрические, так суперпарамагнитные или ферромагнитные свойства в зависимости от температуры отжига. Основываясь на проведенных ранее исследованиях [8, 9] монокристаллов титаната бария, имплантированных ионами Co⁺ или Fe⁺, мы ожидаем обнаружить МЭ-эффект и в тонких композитных пленках Co:BaTiO₃. Это будет являться предметом наших дальнейших исследований.

Работа поддержана Министерством науки и образования РФ (госконтракт № 02.740.11.0797).

Авторы из КФТИ КазНЦ РАН благодарят за финансовую поддержку работы РФФИ (проект № 12-02-97008-р_поволжье, а также Программу ОФН РАН «Физика новых материалов и структур».

Summary

P.A. Gorbatoва, V.V. Parfenov, N.M. Lyadov, N.I. Khalitov, R.I. Khaibullin, I.A. Faizrahmanov. Synthesis of the Thin Films of Multiferroic Co:BaTiO₃ by Ion-Stimulated Deposition.

We synthesized thin films of composite multiferroic Co:BaTiO₃ and analyzed their structure and optical and magnetic properties. The films were prepared using ion-stimulated deposition. Ceramic BaTiO₃ and metal cobalt plates were used as targets. The nanocomposite Co:BaTiO₃ films were annealed in air at temperatures from 250 to 750 °C. We studied the element composition, morphology, crystal structure, and optical, dielectric and magnetic properties of the films. Just after preparation and after annealing till 500 °C, the composite films consist of a dielectric matrix and nanoscopic cobalt particles, which is confirmed by optical spectra and magnetic measurements. The increase of the annealing temperature to over 500 °C leads firstly to the growth of the particle size and then to the oxidation of metal cobalt to oxide. We defined optimum conditions for the ion stimulated deposition and thermal annealing of thin-film multiferroic Co:BaTiO₃.

Keywords: multiferroics, ion-stimulated deposition, magnetic composites, magnetoelectric effect.

Литература

1. Смоленский Г.А., Чупис И.Е. Сегнетомагнетики // Усп. физ. наук. – 1982. – Т. 137, Вып. 3. – С. 415–448.
2. Nan C.-W., Bichurin M.I., Dong S., Viehland D., Srinivasan G. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions // J. Appl. Phys. – 2008. – V. 103, No 3. – P. 031101-1–031101-35.
3. Пат. 81805 Российская Федерация, МПК G01R 33/12, G01R 33/14. Коэрцитивный спектрометр / Д.К. Нургалиев, П.Г. Ясонов. – № 2008125924/22, заявл. 17.06.08, опубл. 27.03.09, Бюл. № 9. – 2 с.
4. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. – М.: Наука, 1983. – 241 с.
5. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 368 с.
6. Широков В.Б., Головкин Ю.И., Мухомтов В.М. Оптические свойства эпитаксиальных тонких пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ // Журн. техн. физики. – 2012. – Т. 82, Вып. 7. – С. 79–84.
7. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. – М.: Мир, 1976. – Т. 2. – 505 с.
8. Kazan S., Mikailzade F.A., Sale A.G., Maksutoglu M., Acikgoz M., Khaibullin R.I., Khalitov N.I., Gatiyatova Ju.I., Valeev V.F. Magnetic properties of Co-implanted BaTiO_3 perovskite crystal // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 82, No 5. – P. 054402-1–054402-10.
9. Халитов Н.И., Лядов Н.М., Валеев В.Ф., Хайбуллин Р.И., Файзрахманов И.А., Дулов Е.Н., Тагиров Л.Р., Ибрагимов Ш.З., Приходько К.Е., Роддатис В.В., Maksutoglu M., Kazan S., Mikailzade F.A. Ионно-лучевой синтез и исследование нанокompозитных мультиферроиков на основе титаната бария (BaTiO_3) с наночастицами 3d-металлов // Изв. РАН. Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, Вып. 6. – С. 1187–1196.

Поступила в редакцию
14.12.12

Горбатова Полина Александровна – аспирант кафедры физики твердого тела Института физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.
E-mail: gpolina@mail.ru

Парфенов Виктор Всеволодович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела Института физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.
E-mail: viktor.parfenov@ksu.ru

Лядов Николай Михайлович – аспирант, Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, г. Казань, Россия.
E-mail: nik061287@mail.ru

Халитов Наиль Ильдарович – аспирант, Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, г. Казань, Россия.
E-mail: khalitovn@gmail.com

Хайбуллин Рустам Ильдусович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории радиационной физики, Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, г. Казань, Россия.
E-mail: rik@kfti.knc.ru

Файзрахманов Ильдар Абдулкабирович – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией радиационной физики, Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, г. Казань, Россия.
E-mail: fiak@kfti.knc.ru